

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119424

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/00

(21)Application number : 10-295782

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : MIDORIKAWA ICHIRO
MASUGI HIDETOSHI**(54) FOAM OF PHENOLIC RESIN CONTAINING INORGANIC MATERIAL**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foam having low water absorptivity in addition to a light weight, fire-proofness, and heat insulation properties by incorporating an inorganic material having a specified mean particle diameter with a phenolic resin foam having a specified mean cell diameter.

SOLUTION: The inorganic material is exemplified by a powder or a foam made from an inorganic component and is exemplified by a calcium carbonate powder or a silica stone powder, and has a mean particle diameter of 0.05-2.80 mm. The phenolic resin foam having a mean cell diameter of 10-400 μ m is obtained by adding a blowing agent, a curing catalyst, etc., to a resol phenolic resin precondensate obtained by the condensation of a phenol with a formalin in the presence of a basic catalyst and foaming and curing the resultant mixture at 100°C or below. The content of the inorganic material is suitably 50-3,000 pts.wt. per 100 pts.wt. phenolic resin foam. The foam is desirably a fiber-reinforced one. The fiber is exemplified by a glass fiber and is used in an amount of at most 500 pts.wt. per 100 pts.wt. resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-119424
(P2000-119424A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム* (参考)
C 0 8 J 9/00		C 0 8 J 9/00	Z 4 F 0 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-295782

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 深川 一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 真杉 英俊

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

Fターム (参考) 4F074 AA60 AA61 AC32 AED1 AG01

BA39 BB06 BC02 CA24 CC32Y

CC34Y DA03

(54) 【発明の名称】 無機質材料含有フェノール樹脂発泡体

(57) 【要約】

【課題】 軽量で防火性、断熱性であることに加え、低吸水性であるという特徴を有する、各種建築材料として有用な無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を提供する。

【解決手段】 平均粒径が0.05mm以上2.80mm以下の無機質材料と、平均気泡径が10μm以上400μm以下のフェノール樹脂発泡体からなる無機材料含有フェノール樹脂発泡体、及び該無機材料含有フェノール樹脂発泡体に更に繊維が含有された無機材料含有フェノール樹脂発泡体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が0.05mm以上2.80mm以下の無機質材料と、平均気泡径が10 μ m以上400 μ m以下のフェノール樹脂発泡体とからなることを特徴とする無機質材料含有フェノール樹脂発泡体。

【請求項2】 請求項1記載の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体であって繊維を含有することを特徴とする無機質材料含有フェノール樹脂発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽量で防火性、断熱性であることに加え低吸水性であるという特徴を有した、内装材、外壁材、床材、屋根材等の各種建築材料に有用な無機質材料を含有するフェノール樹脂発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール樹脂発泡体は軽量で断熱性に優れることに加え、樹脂発泡体の中では難燃性、低発煙性である等の特徴を有していることから建築用断熱材として使用されている。またバーライト、シラスバルーン等の無機質材料とフェノール樹脂発泡体からなる無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、軽量で防火性、断熱性等の特徴を有していることから各種建築材料として有用なことが知られている（特公平5-11135号公報、特公平4-46742号公報等）。

【0003】しかしながら、これら従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、吸水率が高いという問題点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の課題は、上記の従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の有する問題点を解決することであり、即ち軽量で防火性、断熱性であることに加え、低吸水性であるという特徴を有する、各種建築材料に有用な無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、含有する無機質材料の粒度を特定の範囲のものにし、かつフェノール樹脂発泡体の気泡の大きさを従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体よりも小さくすることで、吸水率が著しく小さくなることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち本発明は、

1. 平均粒径が0.05mm以上2.80mm以下の無機質材料と、平均気泡径が10 μ m以上400 μ m以下のフェノール樹脂発泡体からなることを特徴とする無機質材料含有フェノール樹脂発泡体、
2. 上記1の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体であって繊維を含有することを特徴とする無機質材料含有フ

ェノール樹脂発泡体、

である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用する無機質材料は、無機成分で構成されている粉末や発泡粒等である。具体的には炭酸カルシウム粉、珪石粉、珪砂、タルク、マイカ、酸化アルミニウム粉、水酸化アルミニウム粉、珪酸カルシウム粉、ワラストナイト、ガラス粉、ガラスビーズ、フライアッシュ、シリカフューム、石膏粉、ホウ砂、スラグ粉等の無機粉末、バーライト、シラスバルーン、ガラスバルーン、フライアッシュバルーン、セラミックバルーン、バーミキュライト等の無機発泡粒等を例示できる。

【0008】本発明で使用する無機質材料は平均粒径が0.05mm以上2.80mm以下である必要があり、0.07mm以上2.00mm以下であることが好ましく、0.10mm以上1.70mm以下であることがより好ましく、0.12mm以上1.40mm以下であることが特に好ましい。平均粒径が0.05mm未満の場合には、吸水率の低い無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は得られない。また平均粒径が2.80mmを超える場合には、無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の強度が低下する傾向がみられる。無機質材料は1種類だけを単独で使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0009】無機質材料の平均粒径は、JIS Z 8801に規定する標準ふるいの中から適宜適当なふるいを選択して、JIS A 1102に準じて行ったふるい分け試験の結果から求めた体積メジアン径である。この方法では、平均粒径を数値として求めることは困難であるが、平均粒径がどの範囲内にあるかを特定することができる。

【0010】このふるい分け試験で、平均粒径が0.150mm未満であるという結果が得られた場合には、さらに0.150mmのふるい通過分についてレーザー回折式粒度分布測定装置（（株）島津製作所製 SALD-3000）で粒度分布測定を行い、その測定結果の（50/G）vol%径（小粒子径側からの積算値が（50/G）vol%になる粒径）が無機質材料の平均粒径である。ここでGは無機質材料全量に対する0.150mmのふるい通過分の占める体積割合である。レーザー回折式粒度分布測定装置での測定は、分散媒に蒸留水を使用して、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを分散媒に対して0.1wt%添加し、超音波（100W）を1分間照射後行なう。

【0011】上記ふるい分け試験で、各ふるいにとどまる無機質材料成分および0.150mmのふるいを通過する無機質材料成分の体積の測定は以下に行なった。各ふるいにとどまった無機質材料成分および0.150mmのふるいを通過した無機質材料成分をそれぞれ別々にプラスチック製のメスシリンダーに全量移す。コ

ンクリート床のような強固で水平な床の上で、このメスシリンダーをその底面が床上約2cmになる高さから底面を水平にして50回床の上に落下させる。そして水平な床の上にメスシリンダーをおき無機質材料の上面をできるだけ水平にならした後、メスシリンダーの目盛りを読んで無機質材料の体積を求める。なおこの体積測定は、メスシリンダーの測定可能量（目盛りの最大値）の50～100%の範囲の目盛りを用いるような条件で行う。

【0012】本発明における無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の無機質材料の含有量は、フェノール樹脂100重量部に対して50～3000重量部が適当であり、100～2500重量部であることが好ましく、300～2000重量部であることがより好ましく、400～1500重量部であることが特に好ましい。無機質材料の含有量が少なすぎると得られる発泡体の防火性が低くなり、また無機質材料の含有量が多すぎると建築材料として必要な強度の確保が困難になる。

【0013】これらの無機質材料はフェノール樹脂発泡体中に均一に分散していることが好ましい。本発明におけるフェノール樹脂発泡体とは、

①フェノール類とホルマリン類とを塩基性触媒の存在下で縮合させて合成されるレゾール型フェノール樹脂初期縮合物、発泡剤、硬化触媒さらに必要に応じて添加する発泡核剤、界面活性剤等の添加剤を混合した樹脂組成物を100℃以下の比較的低温で発泡硬化させて得られる発泡体、

②上記レゾール型フェノール樹脂初期縮合物、発泡剤さらに必要に応じて添加する発泡核剤、界面活性剤等の添加剤を混合した樹脂組成物を100℃以上の比較的高温で発泡硬化させて得られる発泡体、

③フェノール類とホルマリン類とを酸性触媒の存在下で縮合させて合成されるノボラック型フェノール樹脂初期縮合物、発泡剤、硬化剤さらに必要に応じて添加する発泡核剤、界面活性剤等の添加剤を混合した樹脂組成物を100℃以上の比較的高温で発泡硬化させて得られる発泡体、

④上記レゾール型フェノール初期縮合物、上記ノボラック型フェノール初期縮合物、発泡剤さらに必要に応じて添加する硬化触媒、硬化剤、発泡核剤や界面活性剤等の添加剤を混合した樹脂組成物を適当な温度で発泡硬化させて得られる発泡体、
等である。フェノール樹脂発泡体は無機質材料の結合材として機能する。

【0014】ここでいうフェノール類とはフェノールの他、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノール類等が含まれる。ホルマリン類とはホルムアルデヒドの他、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール、アセトアルデ

ヒド、アセタール類等が含まれる。なお、レゾール型フェノール樹脂初期縮合物、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物は、その合成の際に尿素、尿素誘導体、アニリン、メラミン、アンモニア等を添加して変性させたものであってもよい。

【0015】発泡剤とは、揮発性有機化合物や加熱により分解して気体を発生する化合物（以下、分解型化合物と称す。）である。具体的には揮発性有機化合物としては、トリクロロトリフルオロエタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、テトラフルオロエタン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素及びその誘導体やブタン、ペンタン、ヘキサン等のハロゲンを含有しない炭化水素が例示できる。また分解型化合物としては、ジゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、パラトルエンスルホニルヒドラジド、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等が例示できる。発泡剤は単独で用いても良いし、2種類以上のものを混合して用いても良い。

【0016】発泡剤の添加量は、主に所望する最終無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の密度により決定されるが、フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して、3～40重量部にすることが好ましく、より好ましくは5～30重量部である。本発明においては、発泡核剤としてタルク、ゼオライト等を使用することも好ましい。

【0017】また、本発明においては、界面活性剤の使用も好ましい。中でも、ノニオン系界面活性剤の使用が有効であり、具体的には、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であるアルキレンオキサイドや、アルキレンオキサイドとヒマシ油の縮合物、またはアルキレンオキサイドとノニルフェノール、ドデシルフェノールのようなアルキルフェノールとの縮合物、さらにはポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコン系化合物、ポリアルコール類等が例示できる。

【0018】硬化触媒とは、添加によりレゾール型フェノール樹脂初期縮合物の架橋反応を進行させ得る化合物で、具体的には硫酸、リン酸等の無機酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が例示できる。硬化触媒の添加量は、レゾール型フェノール初期縮合物100重量部に対して2～50重量部が好ましい。

【0019】硬化剤とは、加熱により分解しノボラック型フェノール樹脂縮合物と架橋反応をし得る化合物で、ヘキサメチレンテトラミン、パラフォルムアルデヒド、メチラール、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサ

ン、トリメチロールホスフィン、S-トリアジン等が例示できる。なお分解に際して気体を発生する硬化剤を用いる場合には、この気体により樹脂組成物を発泡させることも可能である。即ち硬化剤に発泡剤としての機能を兼ねさせてもよい。硬化剤の添加量は、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物100重量部に対して3~20重量部であることが好ましい。

【0020】また本発明におけるフェノール樹脂発泡体は、特定の架橋構造を有するフェノール樹脂からなることが好ましい。本発明では、この架橋構造を間接的に測定する手段として、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いる。無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を試料とした時の熱分解ガスクロマトグラフィーの熱分解生成物のパターンを示したものの（以下、パイログラムと称す。図1参照。）に現れるトリメチルフェノールやフェノールの各成分の面積は、直接フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂の構造を示すものではないが、間接的に元のフェノール樹脂の構造を反映する有力な指標となり得る。本発明においては、前記パイログラムのトリメチルフェノール成分Aのフェノール成分Bに対する面積比 $C=A/B$ をフェノール樹脂のメチレン構造ないしメチルエーテル構造の架橋密度を間接的に反映する指標とする。フェノール樹脂中にメチレン架橋やメチルエーテル架橋が多いとC値は大きくなり、逆にメチレン架橋やメチルエーテル架橋が少なくするとC値は小さくなる。

【0021】本発明においては、前記C値が0.1以上4以下であることが好ましく、0.1以上2以下であることがより好ましく、0.1以上1以下であることが特に好ましい。このような架橋構造にすることで脆性が低く機械的強度にも優れた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得られる。さらに、本発明におけるフェノール樹脂発泡体は、尿素架橋構造を有するフェノール樹脂からなることも好ましい。尿素架橋構造を示す指標もC値と同様にフェノール樹脂発泡体を形成するフェノール樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィーのパイログラムに現れる成分の面積比により求められる。本発明においては、パイログラムにおける尿素架橋由来の成分Dのフェノール誘導体成分Eに対する面積比 $F=D/E$ を、フェノール樹脂中の尿素架橋密度を反映する指標とする。

【0022】尿素由来成分Dとは、パイログラムで保持時間8~18分の間に放出される成分で、分子内にフェニル基とイソシアナート基（-NCO）を含む化合物である。これら成分は、マススペクトル等で同定され、具体的には例えば図1のピーク7~11で、これらに対応するマススペクトルが各々図2~6に示すものである。フェノール誘導体成分Eとは、フェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノールおよびトリメチルフェノールである。これらもマススペクトルで同定され、具体的には図1のピーク1~6でこれらに対応するマススペク

トルが各々図7~12に示すものである。

【0023】本発明におけるフェノール樹脂発泡体は、前記F値が0より大きいことが好ましく、より好ましくは0.03以上0.3以下であり、さらに好ましくは0.035以上0.2以下であり、特に好ましくは0.04以上0.15以下である。このような架橋構造にすることで、脆性が低く機械的強度にも優れた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得られる。

【0024】熱分解ガスクロマトグラフィーのパイログラムの測定は次のように行った。測定に用いる無機質材料含有フェノール樹脂発泡体サンプルは、カッターナイフなどにより削りだした粉末をさらに乳鉢で入念に粉碎し、一度の測定でフェノール樹脂の量が0.3~0.4mg程度の範囲になるように試料量を調整する。熱分解装置は加熱炉型熱分解装置であるフロンティアラボ社製

PY2010Dを用い熱分解温度は670℃とする。ガスクロマトグラフィーの測定はヒューレットパッカード社 HP5890A型で、無極性液相のキャピラリーカラムであるデュラボンド（Durabond）社製DB-1（内径0.25mm、膜厚0.25μm、長さ30m）を用いて行い、キャリアガスはヘリウムとし、全流量は100cm³/分、ヘッドプレッシャーは100kPa、オープン温度は、50℃からスタートし20℃/分のスピードで340℃まで昇温し15.5分間保持する。各成分の検出は水素炎イオン化検出器（FID）で行い、各ピークの面積値を全検出成分で規格化しそれぞれの成分比率とする。ただし、ピークの裾が重なる場合には、ピークの谷間からベースラインに垂線を下ろし、ベースラインと垂線に囲まれた範囲をピーク面積とする。

【0025】本発明によるフェノール樹脂発泡体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのパイログラムの一例を図1に示す。各成分の構造は、ガスクロマトグラフィーにより分離した成分を質量分析機に導入して得たマススペクトルにより確認した。マススペクトルは日本電子JMS AX-505Hにより、電子衝撃イオン化法（EI法）でイオン化電圧70eV、イオン化電流300mAで測定した。なお、本発明による無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は嵩密度が0.2~1.2g/cm³の範囲であることが好ましく、0.3~1.0g/cm³の範囲であることがさらに好ましく、0.4~0.8g/cm³であることが特に好ましい。

【0026】本発明におけるフェノール樹脂発泡体の平均気泡径は10μm以上400μm以下であり、好ましくは10μm以上300μm以下、より好ましくは10μm以上200μm以下、特に好ましくは10μm以下150μm以下である。平均気泡径が400μmを超えた場合には従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体と比較して著しく吸水性が低い発泡体は得られない。また、平均気泡径が10μm未満の発泡体を得ることは実

質困難である。

【0027】本発明におけるフェノール樹脂発泡体の平均気泡径とは、無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の破断面の50倍拡大写真上に無機質材料が露出している部分（写真上で気泡構造が確認できない部分）を横切らないように長さ9cmの直線4本を引き、各直線が横切った気泡の数を各直線で求め、それらの平均値で1800 μ mを割った値であり、JIS K 6402に準じて測定したセル数より算出した値である。

【0028】また本発明による発泡体は、従来補強繊維として知られている繊維を含有して繊維補強されたものであることが好ましい。繊維として具体的には、ガラス繊維、セラミックス繊維、カーボン繊維、ロックウール、バルブ、ビニロン繊維、アラミド繊維等を例示できる。これら繊維の形態には特に制限はなく従来知られているもの、例えばフィラメント状、ロービング状、ストランド状、チョップドストランド状、マット状、クロス状等のものが何れも使用できる。繊維を含有することにより曲げ強度や耐衝撃性等が向上し、建築材料としての有用性がより高くなる。

【0029】繊維の含有量は、フェノール樹脂100重量部に対して500重量部以下にすることが好ましく、20～400重量部であることがさらに好ましく、50～300重量部であることが特に好ましい。繊維の含有量が多すぎると得られる無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の吸水率が高くなる。一方、含有量が少なすぎると繊維補強効果が発現しない。さらに、本発明の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、無機質材料の結合材として機能するフェノール樹脂発泡体の他に、合成樹脂粉末、合成樹脂発泡粒等の有機質材料を含有させても良いが、その含有量はフェノール樹脂よりも少なくすることが好ましい。

【0030】本発明では、含有する無機質材料の平均粒径を0.05mm以上にし、かつ発泡体の平均気泡径を400 μ m以下にすることで、従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体よりも著しく吸水性の低い無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得られたが、その理由については以下のように推測している。一般に無機質材料含有フェノール樹脂発泡体では、無機質材料とフェノール樹脂の界面即ち無機質材料の表面付近に両者のなじみの問題でボイド等の欠陥が発生しやすくなる。そしてこれらの欠陥が発泡体の吸水性に寄与していることが考えられる。しかし無機質材料の平均粒径を大きくし無機質材料の表面積を減少させることでそれら欠陥の発生しやすい箇所が減少するために無機質材料含有フェノール樹脂発泡体中の欠陥が減少し、このことが吸水性を低下させる一つの要因になっていると考えられる。

【0031】また発泡体の平均気泡径を小さくすることが、吸水性低下の一つの要因になっているのは、平均気泡径を小さくすることで気泡構造が緻密化し独立気泡率

が高まるためと考えられる。そして、これらの二つの条件が共に満足されたときに、従来得られなかったような低吸水性の無機質材料含有フェノール樹脂発泡成形体が得られると考えられる。

【0032】次に本発明の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の製造法について説明する。フェノール樹脂初期縮合物、発泡剤及び必要に応じて添加する硬化触媒、硬化剤、発泡助剤、発泡核剤、界面活性剤等を混合し、均一に混合された樹脂組成物を得る。混合法については均一な混合ができるのであれば特に制限はなく、該当分野で従来公知の方法を適宜選択すればよいが、発泡剤のすべてが発泡してしまうことがなく、かつ硬化剤を添加した場合には硬化剤が分解しない条件で行う必要があり、さらにフェノール樹脂初期縮合物が液状になる条件で行うことが好ましい。

【0033】次に、この樹脂組成物に平均粒径が上記の条件を満たす無機質材料や必要に応じて添加する補強繊維等を添加して再度混合し、均一に混合された無機質材料含有フェノール樹脂発泡体用原料組成物を得る。この混合法についても均一な混合ができるのであれば特に制限はなく、該当分野で従来公知の方法を適宜選択すればよいが、やはり発泡剤のすべてが発泡してしまうことがなくかつ硬化剤を添加した場合には硬化剤が分解しない条件で行う必要がある。また無機質材料を破壊、切断等して形状を変化させてしまうような混合方法は適さない。なお、フェノール樹脂に尿素架橋構造を導入する場合は、フェノール樹脂初期縮合物の合成時に尿素を添加してフェノール樹脂初期縮合物を尿素変性しておくことが好ましい。

【0034】その後、原料組成物に含有される発泡剤がすべて発泡しうる条件に原料組成物を保持し、原料組成物を発泡硬化させて無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得る。この際、樹脂組成物は、発泡剤の発泡温度での初期粘度が40～100ポイズの範囲であり、かつ樹脂組成物の周囲の温度を発泡剤の発泡温度に保持して後述する方法で求めた粘度上昇係数が0.10～0.50の範囲である必要がある。このような条件を満たすことにより、従来の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡体中には形成できなかった小さな気泡を形成することが可能になり、本発明の無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得られる。さらに、初期粘度は45～80ポイズ、粘度上昇係数は0.30～0.45であることが好ましい。

【0035】発泡剤の発泡温度における樹脂組成物の初期粘度が40ポイズよりも低い場合または周囲の温度を発泡剤の発泡温度に保持して求めた樹脂組成物の粘度上昇係数が0.10よりも小さい場合には発泡により形成された気泡が合一化して大きくなり、本発明の範囲内にある大きさの気泡の形成が出来なかったり、気泡が樹脂組成物内に保持されず発泡体が形成できなかったりす

る。また発泡剤の発泡温度における樹脂組成物の初期粘度が100ポイズよりも高い場合には、樹脂組成物と無機充填材とを均一に混合することが困難になる。また、周囲を発泡剤の発泡温度に保持して求めた樹脂組成物の粘度上昇係数が0.50より大きい場合には、やはり本発明の範囲内にある大きさの気泡の形成が出来なかったり、気泡が樹脂組成物内に保持されず発泡体が形成できなかったりする。

【0036】ここで発泡剤の発泡温度とは発泡剤が揮発性有機化合物の場合はその沸点であり、分解型化合物であればその分解温度である。なお、2種類以上の発泡剤を混合して用いる場合には、最も発泡温度が高い発泡剤の発泡温度において、樹脂組成物の初期粘度および粘度上昇係数が上記の条件を満足する必要がある。発泡剤の発泡温度での樹脂組成物の初期粘度および粘度上昇係数は以下のような条件で測定する。

$$(\log V4) - (\log V0)$$

$$\text{粘度上昇係数 (1/分)} = \frac{\log V4 - \log V0}{4}$$

【0039】無機質材料含有フェノール樹脂発泡体の成形方法については、発泡が妨げられない方法であれば特に制限はなく、従来樹脂や樹脂発泡体の成形方法として公知の方法、例えば注型成形法、プレス成形法、押出し成形法、トランスファー成形、サンドウィッチ成形法等がいずれも採用できる。

【0040】

【発明の実施の形態】次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお実施例、比較例中の嵩密度の測定および吸水率の測定は、以下に示す方法で測定した。

(1) 嵩密度の測定

250×250×10mmの平板から切り出した100×100×10mmの平板(側面4面は何れも切断面)を約105℃に調整した攪拌機付き空気乾燥器に入れ、24時間加熱後取り出してシリカゲルで調湿したデシケターに入れて常温まで冷却し重量Wを測定する。密度は次式により算出する。

【0041】

【数2】

W

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{外寸法から求めた平板の体積}}{W}$$

$$= \frac{100}{W}$$

【0037】発泡剤を添加しないこと以外は実際の製造条件と同一の条件で樹脂組成物を得る。実際の製造で樹脂組成物と無機質材料とを混合する場合と同じ条件下で、実際の混合時間と同じ時間だけこの樹脂組成物のみを混合する。その後、実際の製造で用いる発泡剤の発泡温度に到達直後の粘度を測定し、これを初期粘度V0とする。さらに、そのままの状態で回転粘度計内に樹脂組成物を保持し、初期粘度を測定した時点から4分後に再度粘度を測定しこの粘度をV4とする。粘度上昇係数は次式により算出する。

【0038】

【数1】

【0042】(2) 吸水率の測定

250×250×10mmの平板から切り出した200×200×10mmの平板(側面4面は何れも切断面)を温度20℃-相対湿度60%の室内に恒量になるまで放置した後、重量測定しこれを乾燥重量Mdとする。次にこの平板を200×200mmの面を水平にして20～25℃の水中に上面が水面下2cmの位置になるように置き24時間放置する。24時間経過した後、平板を水中から取り出し表面に付着している水を湿布で拭き取り直ちに重量測定しこれを吸水時の重量Mwとする。吸水率は次式により、平板の外表面積100cm²当たりの吸水量として算出する。

【0043】

【数3】

$$\text{吸水率 (g/100cm}^2\text{)} = \frac{M_w - M_d}{\text{平板の外表面積}} \times 100$$

$$= \frac{M_w - M_d}{20 \times 20 \times 2 + 10 \times 1 \times 4} \times 100$$

$$= \frac{M_w - M_d}{\quad} \times 100$$

8. 4

【0044】

【実施例1】反応機に、50%ホルマリン3800gとフェノール3000gを仕込み、プロペラ回転式攪拌機により攪拌しながら温調機により温度調整し、反応機内部液（以下、反応液と称す。）温度を40℃にした。次いで、50%苛性ソーダ水溶液を66g加え反応液温度を40℃から85℃に段階的に上昇させて85℃に140分間保持し、その後反応液を5℃まで冷却した。そしてこの反応液にパラトルエンスルホン酸一水和物の50%水溶液をpHが6になるまで添加した後、60℃で脱水処理してレゾール型フェノール樹脂初期縮合物を合成した。

【0045】このレゾール型フェノール樹脂初期縮合物100重量部、発泡剤としてノルマルペンタン（沸点：36℃）12重量部、硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸20重量部、界面活性剤としてエチレンオキサイドとプロピレンオキシサイドの共重合体であるアルキレンオキシサイド（BASF社製 プルロニックP127）2重量部をアイコーケミカルミキサー（（株）愛工舎製作所製）に投入し、20℃の室温中で1分間混合して樹脂組成物を得た後、さらに5号珪砂（平均粒径は0.3～0.6mmの範囲内）600重量部を添加して2分間混合して均一に混合された原料組成物を得た。この原料組成物300gを金型（250×250×10mm）の底面上に拡げた後、金型に蓋をし65℃にした加熱プレス機（王子機械（株）製）内で蓋を押さえた状態で加熱し樹脂組成物を発泡硬化させ、無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。樹脂組成物の36℃（発泡剤であるノルマルペンタン沸点）における初期粘度は45ポイズ、粘度上昇係数は0.41であった。

【0046】得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡成形体は、平均気泡径が92μm、C値が0.33、F値が0であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.43g/cm³、吸水率が1.5g/100cm²であった。

【0047】

【実施例2】ノボラック型フェノール初期縮合物100

重量部（融点73℃ 旭有機材工業（株）製 AK-5）、発泡剤としてN、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン（永和化成工業（株）製 セルラーD）15重量部、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン10重量部、界面活性剤としてエチレンオキサイドとプロピレンオキシサイドの共重合体であるアルキレンオキシサイド（日本油脂（株）製 プロノン208）1重量部を加圧型ニーダー（（株）モリヤマ製）を用いて95℃で15分間加熱混合後冷却して塊状樹脂組成物を得、これを粉碎して粉末状にした。次にこの粉末状樹脂組成物に水酸化アルミニウム粉（平均粒径0.10mm昭和電工（株）製 ハイジライトH-10C）400重量部を添加して、V型混合機（（株）入江商会製）で混合して均一に混合された原料組成物を得た。この原料組成物350gを金型（250×250×10mm）の底面上に拡げた後、金型に蓋をし、160℃にした加熱プレス機内で蓋を押さえた状態で加熱し樹脂を発泡硬化させ、無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。

【0048】発泡剤であるセルラーDは分解型化合物で、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物中での発泡温度は125℃である。樹脂組成物の125℃における初期粘度は63ポイズ、粘度上昇係数は0.45であった。得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡体は、平均気泡径が156μm、C値が0.14、F値が0であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.52g/cm³、吸水率が2.1g/100cm²であった。

【0049】

【実施例3】反応機に、50%ホルマリン3800gとフェノール3000gを仕込み、プロペラ回転式攪拌機により攪拌しながら温調機により温度調整し、反応機内部液（以下、反応液と称す。）温度を40℃にした。次いで、50%苛性ソーダ水溶液を66g加え反応液温度を40℃から85℃に段階的に上昇させて85℃に140分間保持し、その後反応液を5℃まで冷却した。これを反応液Rとする。

【0050】一方、反応液Rとは別に、反応機に50%ホルマリン1080g、水1000g、50%苛性ソー

ダ水溶液100gを仕込みプロベラ式攪拌機により攪拌後、さらに尿素1600gを添加して攪拌しながら温調機により温度調整し、反応液温度を40℃にした。次いで反応液温度を70℃に上昇させて60分間保持し、その後室温まで冷却した。これを反応液Uとする。次に、反応液R5000gと反応液U770gを混合して液温度を60℃に上昇させて60℃に80分間保持し、その後反応液を30℃まで冷却した。そして、この反応液にバタールエンズルホン酸一水和物の50%水溶液をpHが6になるまで添加した後、60℃で脱水処理して尿素変性されたレゾール型フェノール樹脂初期縮合物を合成した。

【0051】このレゾール型フェノール樹脂初期縮合物100重量部、発泡剤としてシクロペンタン（沸点：49℃）8重量部、硬化触媒としてバタールエンズルホン酸20重量部、界面活性剤としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるアルキレンオキシド（BASF社製 プルロニックP127）2重量部をアイコーケミカルミキサー（（株）愛工舎製作所製）に投入し、20℃の室温中で1分間混合して樹脂組成物を得た後、さらに5号珪砂800重量部を添加して2分間混合して均一に混合された原料組成物を得た。この原料組成物400gを金型（250×250×10mm）の底面上に広げた後、金型に蓋をし65℃にした加熱プレス機（王子機械（株）製）内で蓋を押さえた状態で加熱し樹脂を発泡硬化させ、無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。樹脂組成物の49℃（発泡剤であるシクロペンタンの沸点）における初期粘度は71ポイズ、粘度上昇係数は0.30であった。

【0052】得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡成形体は、平均気泡径が185μm、C値が0.32、F値が0.10であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.59g/cm³、吸水率が2.0g/100cm²であった。

【0053】

【実施例4】5号珪砂と共にガラス繊維（長さ6mmのチョップドストランド 日本板硝子（株）製 RCS-06）を100重量部添加すること以外は、実施例1と同様の方法で繊維補強された無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡成形体は、平均気泡径が109μm、C値が0.35、F値が0であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.44g/cm³、吸水率が1.7g/100cm²であった。

【0054】

【比較例1】5号珪砂の代わりに平均粒径0.028mmの珪石粉を使用した以外は実施例1と同様の方法で無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。得られた無

機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡体は、平均粒径が129μm、C値が0.31、F値が0であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.43g/cm³、吸水率が8.1g/100cm²であった。

【0055】

【比較例2】85℃に保持する時間を100分間に変更すること以外は実施例1と同様の方法で、レゾール型フェノール樹脂初期縮合物を合成し、該初期縮合物を用いて無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。樹脂組成物の36℃（発泡剤であるノルマルペンタンの沸点）における初期粘度は23ポイズ、粘度上昇係数は0.34であった。得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡成形体は、平均気泡径が450μm、C値が0.34、F値が0であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.41g/cm³、吸水率が9.8g/100cm²であった。

【0056】

【比較例3】反応液Rを得るに際して反応機に仕込む50%ホルマリンの量を3200gに変更し、反応液Rと反応液Uとの混合割合を反応液R6000gと反応液U910gに変更すること以外は実施例3と同様の方法で、尿素変性したレゾール型フェノール樹脂初期縮合物を合成し、該初期縮合物を用いて無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を得た。樹脂組成物の49℃（発泡剤であるシクロペンタンの沸点）における初期粘度は52ポイズ、粘度上昇係数は0.05であった。得られた無機質材料含有フェノール樹脂発泡体を構成するフェノール樹脂発泡成形体は、平均気泡径が480μm、C値が0.31、F値が0.12であった。この無機質材料含有フェノール樹脂発泡体は、嵩密度が0.58g/cm³、吸水率が10.6g/100cm²であった。

【0057】

【発明の効果】本発明により、軽量で防火性、断熱性であることに加え、低吸水性であるという特徴を有する各種建築材料に有用な無機質含有フェノール樹脂発泡体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの例である。縦軸は相対強度を示す。

【図2】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの一つの尿素架橋由来成分構造成分のマスペクトルである。

【図3】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの一つの尿素架橋由来成分構造成分のマスペクトルである。

【図4】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの一つの尿素架橋

由来成分構造成分のマススペクトルである。

【図5】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの一つの尿素架橋由来成分構造成分のマススペクトルである。

【図6】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの一つの尿素架橋由来成分構造成分のマススペクトルである。

【図7】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムのフェノール成分のマススペクトルである。

【図8】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムのトリメチルフェノール成分のマススペクトルである。

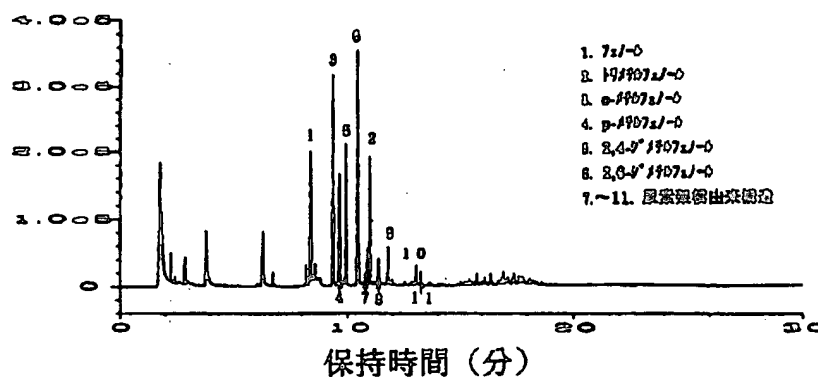
【図9】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムのo-メチルフェノール成分のマススペクトルである。

【図10】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムのp-メチルフェノール成分のマススペクトルである。

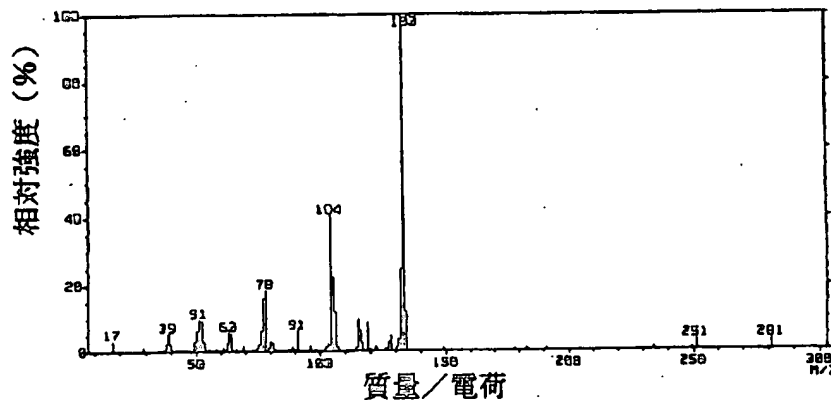
【図11】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの2,4-ジメチルフェノール成分のマススペクトルである。

【図12】フェノール樹脂発泡成形体サンプルの熱分解ガスクロマトグラフィーのバイログラムの2,6-ジメチルフェノール成分のマススペクトルである。

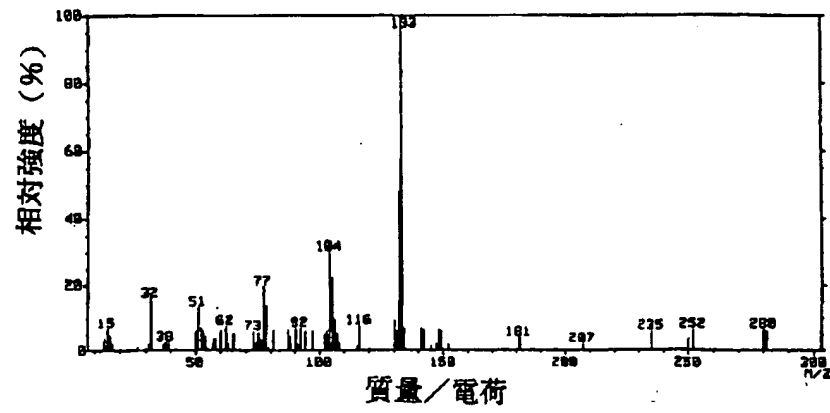
【図1】



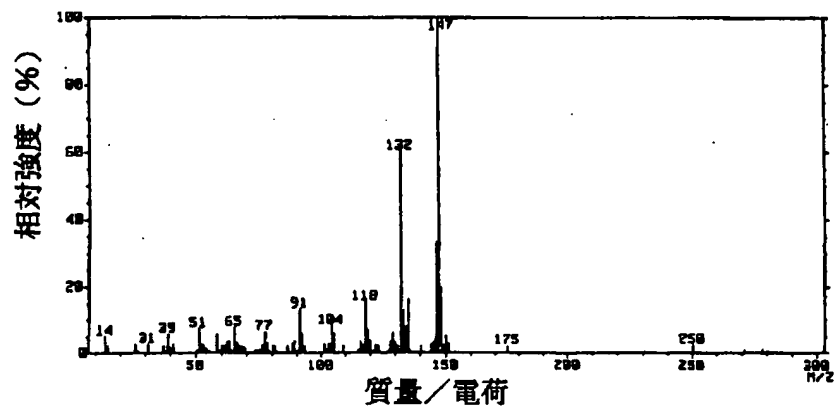
【図2】



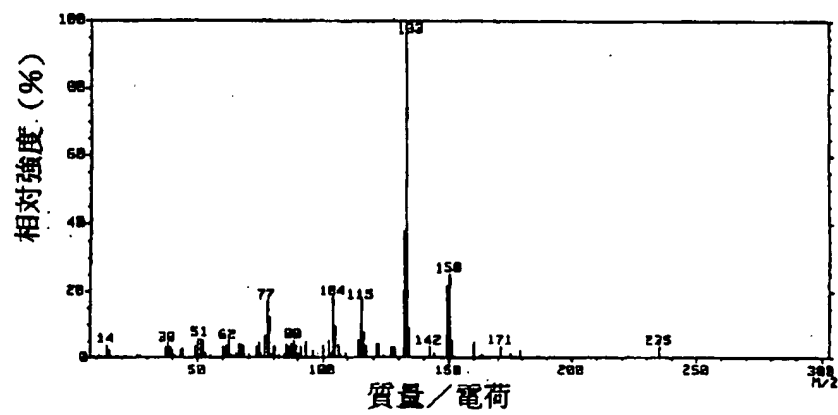
【図3】



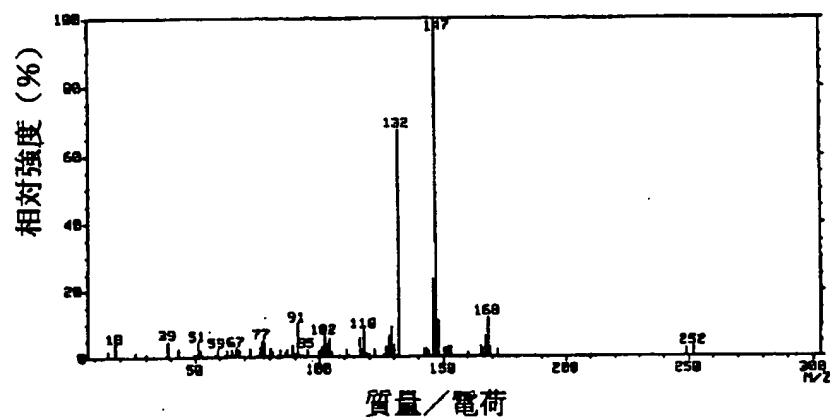
【図4】



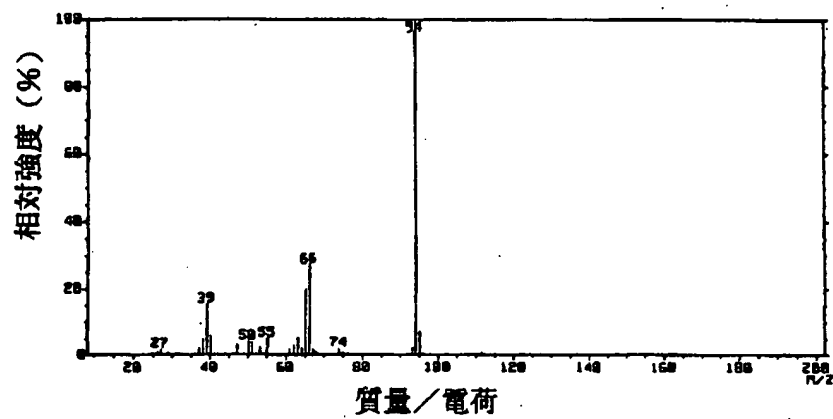
【図5】



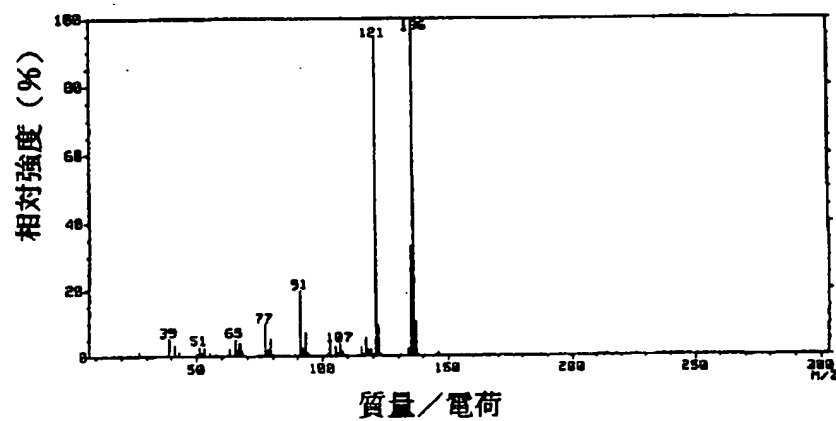
【図6】



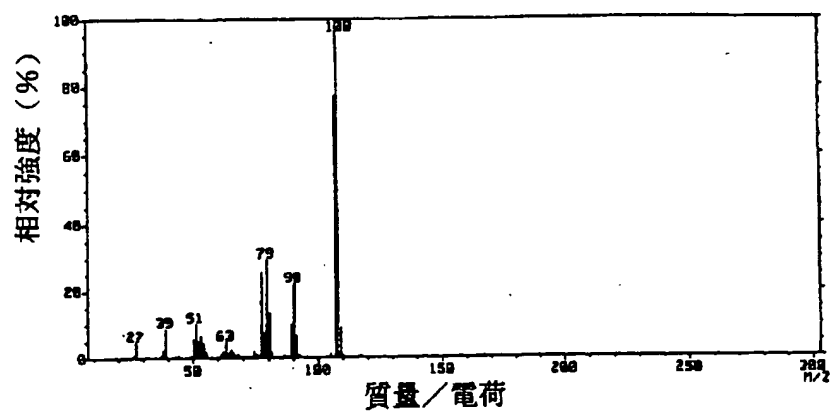
【図7】



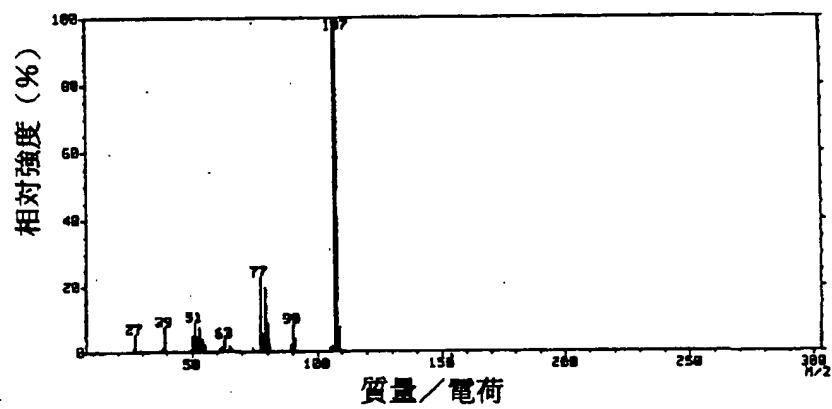
【図8】



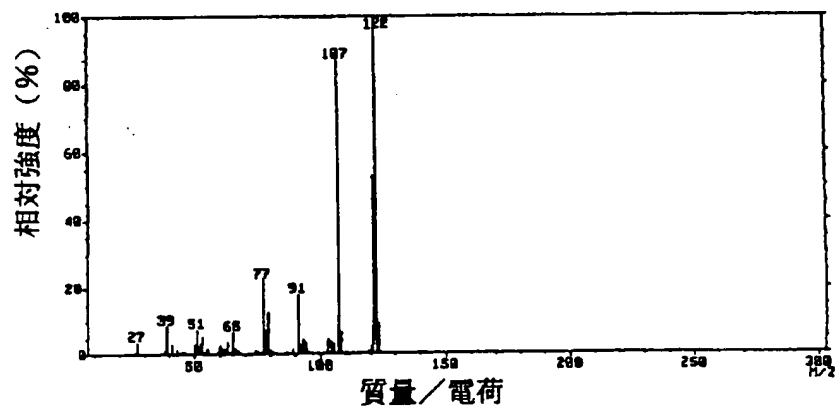
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】

